

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ШУГУРОВ Сергей Михайлович

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ
НЕКОТОРЫХ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 02.00.01 -неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург 2005

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор СИ. Лопатин

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор М.С. Гутенев

доктор химических наук, профессор В.Г. Конаков

Ведущая организация - Ивановский государственный химико-технологический университет

Защита диссертации состоится **«22» июня 2005 года в 18 час.** на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук в Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004 г. Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., 41.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке им. М.Горького Санкт-Петербургского государственного университета

Автореферат разослан «29 » апреля 2005 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

М.Д. Бальмаков

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. В настоящее время 3d-элементы широко используются в промышленности и технике, как в виде металлов и сплавов, так и различных соединений на их основе. Необходимость создания сверхпрочных, тугоплавких, труднолетучих материалов обуславливает интерес к исследованию оксидных систем, являющихся в этом отношении весьма перспективными. Большинство оксидов устойчивы при достаточно высоких температурах, что делает возможным их применение в таких областях современной техники, как энергетика, ракетостроение и реактивная авиация, приборостроение. Недостаточное количество имеющихся к настоящему моменту термодинамических данных различных молекулярных форм паровой фазы не позволяет предсказывать с достаточной степенью достоверности поведение оксидных систем при нагревании и создать единую теорию термической устойчивости неорганических соединений. Понимание механизмов процессов, проходящих при высоких температурах, важно для астрофизики при исследовании химического состава звезд и туманностей, где кислород является одним из важнейших компонентов. В паре над сложными оксидными системами при определенных условиях могут существовать различные ассоциаты, в частности соли кислородсодержащих кислот, относительное содержание которых может быть значительным. Систематические исследования процессов парообразования солей кислородсодержащих кислот начались в 50-х годах прошлого века. Было показано, что газовая фаза над этими соединениями имеет более сложный качественный состав, чем это предполагалось ранее. Был обнаружен целый ряд солей, сублимирующих без разложения. Кроме этого в паре могли присутствовать продукты полимеризации солей, а также соли неизвестные в конденсированном состоянии.

Цели работы: 1. Экспериментальное доказательство существования газообразных солей на основе оксидов 3d-элементов, определение энталпий реакций с их участием. 2. Доказательство амфотерности газообразных оксидов 3d-элементов. 3. Установление структуры и молекулярных

параметров некоторых солей 3d-элементов методами квантовой химии. Определение стандартных энталпий образования и атомизации впервые полученных газообразных солей 3d-элементов.

Научная новизна. В рамках работы впервые доказано существование 48 газообразных солей на основе оксидов ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта и никеля. Установлена амфотерность газообразных оксидов VO, CrO, CrO₂, FeO, CoO и NiO. Впервые определены энталпии образования и атомизации полученных газообразных солей. Методами квантовой химии впервые получены молекулярные параметры некоторых газообразных солей 3d-элементов.

Практическая значимость. Определение качественного состава пара над оксидами 3d-элементов и термодинамические характеристики изученных реакций, с участием этих оксидов, могут быть использованы для предсказания процессов, проходящих при нагревании в сложных оксидных системах. Полученные термодинамические характеристики газообразных солей 3d-элементов могут быть рекомендованы для внесения в соответствующие справочные издания.

На защиту выносятся: 1. Существование газообразных солей на основе оксидов ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта и никеля. 2. Величины энталпий газофазных реакций с участием газообразных солей. 3. Результаты квантово-химических расчетов по определению структуры и молекулярных параметров газообразных солей 3d-элементов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на 2-ой Школе-семинаре "Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии" (Звенигород, 2004). XIV Международной конференции по химической термодинамике (Санкт-Петербург, 2002). VIII Всероссийском совещании «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» (Санкт-Петербург, 2002), Всероссийском научном симпозиуме по термохимии и калориметрии (Нижний Новгород, 2004), Молодежной научной конференции института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Санкт-Петербург, 2001), III научной сессии УНЦХ (Санкт-Петербург, 2004). Работа была дважды

поддержана персональными грантами для аспирантов от Министерства Образования РФ (2003, 2004) и грантом «Университеты России» (2004. 2005).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 статей и 9 тезисов докладов.

Объем диссертации. Диссертация содержит 152 страницы машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа включает 12 рисунков и 39 таблиц. Библиография содержит 159 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы и показана научная новизна.

В первой главе дается общая характеристика газообразных солей как класса газообразных кислородсодержащих ассоциатов. На основании анализа величин средних орбитальных электроотрицательностей оксидов 3d-элементов и типичных термически устойчивых катион- и анионобразующих оксидов оценена вероятность существования газообразных солей на основе оксидов 3d-элементов. Выдвинуто предположение о возможности существования двух типов солей, в которых VO , CrO , CrO_2 , FeO , CoO и NiO выполняют функции как катион-, так и анионобразующих оксидов. Рассмотрены условия и процессы, в результате протекания которых в парах могут присутствовать оксиды 3d-элементов. Приведены имеющиеся в литературе сведения о газообразных солях 3d-элементов. Сформулированы цели и задачи настоящего исследования.

Во второй главе приводиться краткое описание аппаратуры и методики высокотемпературных масс-спектрометрических исследований. Работа выполнена на масс-спектрометре МС-1301 при энергии ионизирующих электронов 25 эВ. Образцы испаряли из одиночных молибденовых и вольфрамовых эффузионных камер, а также из двойной двухтемпературной молибденовой камеры, позволяющей создать условия совместного существования в парах оксидов, значительно различающихся по летучести. Нагрев камер осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. Парциальные давления

компонентов пара определяли методом сравнения ионных токов с использованием золота в качестве стандарта давления. Для определения молекулярного состава пара определяли энергии появления ионов масс-спектра методом исчезающего ионного тока, используя величины энергий ионизации золота в качестве стандарта. Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара CaF_2 . Определение энталпий изученных реакций определялись по II и III законам термодинамики. В ряде случаев выполнены квантово-химические расчеты структуры и колебательных спектров полученных молекул газообразных солей. Расчеты проводились с использованием программного комплекса GAMESS ab initio методом самосогласованного поля. Для атомов кислорода, фосфора, бора и кальция, а также в ряде случаев и для атомов 3d-элементов был взят базис 6-31G* с поляризующими функциями. Для атомов молибдена и вольфрама расчеты проводились с использованием эффективного потенциала остова Бэша-Стивенса-Краусса и соответствующего базиса.

В главе приводятся результаты эксперимента по синтезу и определению термодинамических свойств газообразных молибдатов и вольфраматов хрома, марганца, железа, кобальта и никеля, ниобатов марганца и хрома, танталата хрома, метабората и титаната марганца, фосфатов ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля и цинка, а также газообразных хроматов и кобальтатов кальция, стронция и бария, ферратов стронция и бария, никелата бария. Для синтеза и определения термодинамических свойств газообразных молибдатов и вольфраматов 3d-элементов были исследованы процессы испарения оксидов хрома Cr_2O_3 , марганца MnO , железа Fe_2O_3 и кобальта Co_2O_4 и никеля NiO из молибденовых и вольфрамовых эфузационных камер. При синтезе газообразных ниобатов, танталатов 3d-элементов, а также хроматов, ферратов, кобальтатов и никелатов щелочноземельных металлов исследовали испарение смесей соответствующих оксидов из молибденовых камер. Синтез фосфатов 3d-элементов проводился при помощи двойной двухтемпературной камеры, обеспечивающей сосуществование в паре оксидов ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта и никеля с оксидами

фосфора. Анализ масс-спектров пара над исследованными системами и величины энергий появления ионов свидетельствуют о том, что пар над исследованными системами состоит из оксидов 3d-элементов, катион- или анионобразующих оксидов, а также продуктов их взаимодействия - газообразных солей. Для определения стандартных энталпий образования и атомизации синтезированных газообразных солей были измерены константы равновесия газофазных реакций с участием VO , VO_2 , CrO , CrO_2 , MnO , FeO , CoO , NiO , XO_2 , XO_3 , NbO , NbO_2 , TaO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , PO , PO_2 , MeO (здесь и далее $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}; \text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Пересчет полученных энталпий реакций к стандартной температуре 298 К и определение энталпий образования и атомизации впервые полученных газообразных солей проводились с использованием справочных данных о термодинамических функциях газообразных оксидов. Для газообразных солей термодинамические функции рассчитывались методами статистической термодинамики в приближении «жесткий ротор - гармонический осциллятор» с использованием рассчитанных молекулярных параметров. Величины стандартных энталпий образования и атомизации газообразных солей представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Стандартные энталпии образования и атомизации полученных в работе газообразных солей.

Соль	$-\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль	$\Delta_{at}H^\circ_{298}$ кДж/моль	Соль	$-\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль	$\Delta_{at}H^\circ_{298}$ кДж/моль
VPO_3	655 ± 19	2237 ± 19	MnTiO_3	662 ± 21	2167 ± 21
VPO_2	318 ± 11	1650 ± 11	MnB_2O_4	1132 ± 24	3532 ± 25
CrMoO_4	630 ± 24	2678 ± 25	MnPO_3	602 ± 15	1950 ± 15
CrMoO_3	281 ± 22	2080 ± 23	MnPO_2	299 ± 12	1397 ± 12
CrMoO_5	965 ± 23	3262 ± 24	FeMoO_4	560 ± 26	2628 ± 27
CrWO_4	644 ± 20	2886 ± 21	FeWO_4	543 ± 26	2805 ± 27
CrWO_3	264 ± 17	2257 ± 18	FePO_3	470 ± 23	1949 ± 23
CrWO_5	966 ± 23	3457 ± 24	FePO_2	173 ± 21	1402 ± 21
CrNbO_3	516 ± 17	2377 ± 20	SrFeO_2	166 ± 26	1240 ± 26
CrTaO_3	493 ± 26	2420 ± 26	BaFeO_2	246 ± 22	1338 ± 22
CrPO_3	599 ± 15	2060 ± 15	CoMoO_4	519 ± 18	2596 ± 19

<chem>CrPO2</chem>	276±12	1488±12	<chem>CoWO4</chem>	477±18	2749±19
<chem>CaCrO2</chem>	215±22	1288±22	<chem>CoWO3</chem> ^a	116	2139
<chem>CaCrO3</chem>	543±25	1865±25	<chem>CoPO3</chem>	405±13	1894±14
<chem>SrCrO2</chem>	235±17	1291±17	<chem>CoPO2</chem>	123±10	1364±11
<chem>SrCrO3</chem>	566±23	1871±23	<chem>CaCoO2</chem>	149±18	1251±18
<chem>BaCrO2</chem>	305±16	1379±16	<chem>SrCoO2</chem>	149±20	1233±20
<chem>BaCrO3</chem>	675±19	1999±19	<chem>BaCoO3</chem>	250±19	1353±19
<chem>MnMoO4</chem>	655±19	2591±20	<chem>NiMoO4</chem>	429±19	2510±20
<chem>MnMoO3</chem>	343±18	2030±19	<chem>NiWO4</chem>	479±17	2754±18
<chem>MnWO4</chem>	635±21	2765±22	<chem>NiPO3</chem>	374.6±13	1868±13
<chem>MnWO3</chem>	289±19	2170±20	<chem>NiPO2</chem>	86±10	1330±7
<chem>MnNbO3</chem>	551±17	2306±20	<chem>BaNiO2</chem>	243±15	1348±15
<chem>MnNbO2</chem>	105±17	1610±20	<chem>ZnPO3</chem>	468±12	1662±12

^aзначение получено по одной величине константы равновесия

В третьей главе проводится обсуждение полученных экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов. Приведены доказательства того, что в использованных в работе эффузионных камерах Кнудсена устанавливается динамическое равновесие между конденсированной фазой и паром. Проведен анализ возможности применения расчетов энталпий реакций по II и III законам для исследованных реакций.

В изокационных рядах энталпии атомизации солей линейно зависят от энталпии атомизации анионобразующих оксидов вне зависимости от структуры соли. Зависимость описывается уравнением:

$$\Delta_{at}H^\circ(M_mXO_n, \text{газ}, 298) = k \Delta_{at}H^\circ(\text{анионобразующий оксид, газ, } 298) + b \quad (1)$$

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные позволили носить зависимости (1) для изокационных рядов хрома, марганца, железа, кобальта и никеля. Величины коэффициентов k и b и коэффициент корреляции линейных зависимостей представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Коэффициенты k и b , корреляции (R) и стандартное отклонение (SD) линейных зависимостей энталпий атомизации газообразных солей от

энталпий атомизации газообразных анионобразующих оксидов, полученных для изокационных рядов хрома, марганца, железа, кобальта и никеля.

Элемент	k	b	R	SD
Cr	1.040±0.023	886±33	0.9985	25.30
Mn	0.996±0.014	853±21	0.9993	24.82
Fe	1.055±0.010	781±14	0.9999	10.25
Co	1.051±0.007	741±10	0.9999	7.11
Ni	1.031±0.025	727±36	0.9994	26.65

Коэффициенты корреляции полученных линейных зависимостей весьма высоки, что свидетельствует о корректности измерений констант равновесия изученных газофазных реакций и расчетов термодинамических функций полученных газообразных солей. Уравнение (1) позволяет с высокой степенью достоверности оценивать энталпии атомизации и образования не исследованных до сих пор газообразных солей, а также корректировать экспериментальные данные, выходящие за пределы линейной зависимости. Оцененные величины стандартных энталпий образования и атомизации газообразных солей 3d-элементов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Стандартные энталпии образования и атомизации газообразных солей 3d-элементов, оцененные по уравнению (1).

Соль	$-\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль	$\Delta_{at} H^\circ_{298}$ кДж/моль	Соль	$-\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль	$\Delta_{at} H^\circ_{298}$ кДж/моль
CoMoO ₃	142	1973	NiTiO ₃	413	2062
CoVO ₃	363	2053	NiNbO ₃	295	2194
CoTiO ₃	455	2102	NiTaO ₃	269	2227
CoNbO ₃	341	2237	NiBO ₂	65	1556
CoTaO ₃	314	2270	NiB ₂ O ₄	969	3524
CoBO ₂	98	1587	CaNiO ₂	159	1263
CoB ₂ O ₄	1041	3593	SrNiO ₂	201	1288
FeMoO ₃	197	2017	CrBO ₂	263	1723
FeWO ₃	160	2174	CrB ₂ O ₄	1184	3708
FeVO ₃	418	2098	CrRe ₂ O ₈	2314	5480
FeTiO ₃	510	2147	CrVO ₃	522	2184
FeNbO ₃	396	2282	CrTiO ₃	615	2233
FeTaO ₃	371	2316	MnVO ₃	548	2096
FeBO ₂	152	1630	MnTaO ₃	488	2302
FeB ₂ O ₄	1101	3643	MnBO ₂	307	1654

CaFeO ₂	192	1283	CaMnO ₂	300	1260
NiMoO ₃	102	1935	SrMnO ₂	343	1285
NiWO ₃	61	2088	BaMnO ₂	384	1345
NiVO ₃	321	2014			

В ходе работы из-за отсутствия необходимых молекулярных параметров изученных газообразных солей было выполнено квантово-химическое исследование структуры и колебательных спектров молибдатов и вольфрамаев 3d-элементов, а также феррата, кобальтата и никелата кальция.

Оптимизация геометрии молибдатов и вольфраматов 3d-элементов проводилась как без ограничений по симметрии, так и в рамках симметрии C_{2v}. В результате минимальной по энергии оказалась структура симметрии C_{2v}, представляющая собой искаженный тетраэдр XO₄ с бидентатной связью катион - кислород. Результаты расчетов структурных параметров молекул молибдатов и вольфраматов 3d-элементов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Геометрические параметры молекул молибдатов и вольфраматов, рассчитанные методами квантовой химии.

Молекула	г (X-O _{конц}), Å	г (X-O _{цикл}), Å	г (M-O), Å	Угол (O _{конц} X O _{конц}), град.	Угол (O _{цикл} X O _{цикл}), град.
ScMoO ₄	1.672	1.880	1.932	111.4	81.1
TiMoO ₄	1.681	1.863	1.975	111.5	88.0
VMoO ₄	1.669	1.886	1.872	111.2	82.9
CrMoO ₄	1.680	1.864	1.920	111.3	84.0
MnMoO ₄	1.680	1.867	1.959	111.2	89.2
FeMoO ₄	1.677	1.875	1.908	110.9	86.4
CoMoO ₄	1.677	1.875	1.896	110.8	87.3
NiMoO ₄	1.676	1.878	1.872	110.7	88.6
CuMoO ₄	1.674	1.882	1.835	110.6	87.5
ZnMoO ₄	1.674	1.887	1.863	110.4	89.6
ScWO ₄	1.691	1.872	1.944	112.3	84.3
TiWO ₄	1.699	1.856	1.982	112.5	88.1
VWO ₄	1.689	1.876	1.871	112.4	82.1
CrWO ₄	1.699	1.857	1.930	112.3	87.3
MnWO ₄	1.699	1.859	1.970	112.2	89.4
FeWO ₄	1.696	1.867	1.918	111.9	85.6
CoWO ₄	1.696	1.868	1.906	111.8	88.8
NiWO ₄	1.695	1.870	1.880	111.7	88.8

<chem>CuWO4</chem>	1.694	1.870	1.843	111.8	88.2	
<chem>ZnWO4</chem>	1.694	1.876	1.867	111.7	89.9	

Основываясь на анализе литературных данных и результатах расчетов, были выбраны следующие значения структурных параметров анионных групп: для молекул MMoO4: $r(\text{Mo-O})_{\text{цикл.}} = 1.82 \text{ \AA}$; $r(\text{Mo-O})_{\text{конц.}} = 1.78 \text{ \AA}$; угол $\text{OMoO}_{\text{цикл.}} = 93^\circ$; угол $\text{OMoO}_{\text{конц.}} = 100^\circ$. Для молекул MWO4: $r(\text{W-O})_{\text{цикл.}} = 1.84 \text{ \AA}$; $r(\text{W-O})_{\text{конц.}} = 1.80 \text{ \AA}$; угол $\text{OWO}_{\text{цикл.}} = 90^\circ$; угол $\text{OWO}_{\text{конц.}} = 100^\circ$. Показано, что изменение геометрических параметров анионной группы при переходе от CrXO4 к NiXO4 незначительно, поэтому приведенные выше параметры были использованы в дальнейшем для расчетов термодинамических функций всех молекул типа MXO4. Определенные в результате расчетов значения частот нормальных колебаний хорошо согласуются с полученными экспериментально. С учетом экспериментальных и расчетных данных выбраны следующие колебательные частоты для анионных групп: MoO4: $\nu = 940, 920, 790, 710, 500, 350, 340, 320, 310 \text{ cm}^{-1}$. WO4: $\nu = 920, 920, 790, 710, 490, 350, 340, 320, 310 \text{ cm}^{-1}$.

В результате квантово-химических расчетов молекулярных параметров молекул CaFeO2, CaCoO2 и CaNiO2 минимальной по энергии оказалась структура симметрии C_{2v} , представляющая собой плоский четырехугольник. Межатомные расстояния составили: $r(\text{Fe-O}) = 1.66 \text{ \AA}$, $r(\text{Co-O}) = 1.65 \text{ \AA}$, $r(\text{Ni-O}) = 1.67 \text{ \AA}$. Углы OFeO, OCoO, ONiO равны 109° . Частоты нормальных колебаний составили: 838, 783 и 376 cm^{-1} , 820, 805 и 382 cm^{-1} , 689, 666, 532 cm^{-1} для группировок FeO, CoO и NiO соответственно.

Для газообразных фосфатов 3d-элементов, ниобатов хрома и марганца, танталата хрома, титаната и метабората марганца, а также хроматов щелочноземельных металлов молекулярные параметры были перенесены из литературных данных.

Анализ качественного и количественного состава пара над исследованными системами подтвердил работоспособность величины отношения средних орбитальных электроотрицательностей оксидов как количественного критерия вероятности существования газообразной соли и

реакционной способности газообразных оксидов в реакциях газофазного синтеза солей. В ряду MnO – CrO – FeO – CoO – NiO величина средней орбитальной электроотрицательности увеличивается. Это приводит к тому, что для всех газообразных солей, в которых вышеперечисленные оксиды выполняют функции катионобразующих, в изоанионных рядах наблюдается уменьшение термической устойчивости и относительного содержания соли в паре при переходе от солей марганца к солям никеля. При постоянном катионобразующем оксиде MO в ряду солей MXO_4 - MXO_3 - MXO_2 термическая устойчивость и содержание соли в паре уменьшаются в связи с уменьшением средней орбитальной электроотрицательности анионобразующих оксидов XO_3 , XO_2 и XO соответственно.

Основные результаты и выводы

1. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии экспериментально доказано существование 48 газообразных солей, образованных оксидами ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта и никеля. Определены стандартные энталпии образования всех полученных газообразных солей.
2. Доказано, что в реакциях газофазного синтеза кислородсодержащих солей оксиды 3d-элементов MO и MO_2 проявляют амфотерные свойства, образуя соли двух типов. С типичными анионобразующими оксидами оксиды VO , CrO , CrO_2 , FeO , CoO и NiO выступают в качестве катионобразующих оксидов, а в реакциях с оксидами щелочноземельных металлов – играют роль анионобразующих.
3. Определены константы равновесия изученных газофазных реакций и вычислены их энталпии. Показано, что относительное содержание газообразной соли возрастает при увеличении различия электроотрицательностей оксидов, образующих соль.
4. Методами квантовой химии впервые установлены молекулярные параметры ряда газообразных солей, образованных оксидами ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта и никеля.

5. Для изокационных рядов газообразных солей хрома, марганца, железа, кобальта и никеля получены коэффициенты линейных зависимостей энタルпий атомизации газообразных солей от энталпий атомизации соответствующих анионобразующих оксидов, позволяющие оценивать стандартные энталпии атомизации и образования до сих пор неисследованных газообразных солей этих элементов.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы

Статьи

6. СИ. Лопатин, СМ. Шугуров, Г.А. Семенов Термодинамика газообразных хроматов бария. // ДАН. 2002. Т. 386. N. 5. С. 649-650.
7. СМ. Шугуров, СИ. Лопатин, Г.А. Семенов Термодинамика газообразных вольфраматов марганца. // Ж. Физики и Химии стекла. 2003. Т. 29. N. 4. С. 551-554.
8. СИ. Лопатин, СМ. Шугуров, Г.А. Семенов, В.И. Барановский Термохимическое исследование газообразных молибдатов и вольфраматов хрома. // ЖФХ. 2003. Т. 77. N. 6. С. 985-990.
9. S.M. Shugurov, S.I. Lopatin Thermodynamics of gaseous manganese salts. // Proceedings of II International symposium on high temperature mass spectrometry, Plyos, Russia, 2003, P. 52-56.
10. СИ. Лопатин, СМ. Шугуров. Г.А. Семенов Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот XIV. Фосфаты бария и хрома. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 12. С 1972-1975.
11. S.I. Lopatin, S.M. Shugurov, G.A. Semenov Thermodynamic study of some chromium-containing gaseous molecules by high temperature mass spectrometry. // Rapid Communication in Mass Spectrometry. 2004. Vol. 18. N. 1. P. 112-116.
12. СИ. Лопатин, СМ. Шугуров, Г.А. Семенов Термодинамические свойства газообразных молекул CrNbCb и CrTaCx // ЖНХ. 2004 Т. 49. N. 3. С 493-496.

13. В.Л. Столярова, СИ. Лопатин, СМ. Шугуров Термодинамика газообразных молибдатов и вольфраматов марганца. // ДАН. 2004. Т. 395. Н. 2. С. 207-211.
14. СМ. Шугуров, СИ. Лопатин, В.Л. Столярова Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот XIV. Молибдаты и вольфраматы марганца. // ЖХОХ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 1066-1071.
15. В.Л. Столярова, СИ. Лопатин, СМ. Шугуров Термодинамические свойства газообразных ферратов стронция и бария. // ДАН. 2004. Т. 397. Н. 3. С. 335-337.
16. S.M. Shugurov, A. Yu. Timoshkin, S.I. Lopatin Thermodynamic study of gaseous manganese phosphates MnPO_i and MnPO₂. // Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements. 2004. Vol. 179. N. 10. P. 2091-2098.
17. В.Л. Столярова, СИ. Лопатин, СМ. Шугуров Термодинамические свойства газообразных солей железа (II). // ДАН. 2004. Т. 398. Н. 1. С. 77-79.

Тезисы

18. Шугуров СМ. Термодинамические свойства газообразных солей хрома (II). // Тез. докл. молодежной научной конференции института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. Санкт-Петербург. 2001. С. 105.
19. Шугуров СМ., Лопатин СИ., Семенов Г.А. Термодинамические свойства газообразных солей хрома. // Тез. докл. XIV Международной конференции по химической термодинамике. Санкт-Петербург. 2002. С. 73.
20. Шугуров СМ., Лопатин СИ., Семенов Г.А. Термодинамика газообразных вольфраматов марганца. // Тез. докл. VIII Всероссийского совещания «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов». Санкт-Петербург. 2002. С. 122.
21. Шугуров СМ., Лопатин СИ., Семенов Г.А. Термодинамические свойства газообразных солей железа, кобальта и никеля. // Тез. докл.

- Всероссийского научного симпозиума по термохимии и калориметрии
Нижний Новгород. 2004. С. 139.
22. Лопатин СИ., Синяев В.А., Шугуров С.М. Порообразование конденсированных фосфатов цинка по данным высокотемпературной масс-спектрометрии. // Тез. докл. Всероссийского научного симпозиума по термохимии и калориметрии. Нижний Новгород. 2004. С. 157.
 23. Шугуров СМ., Лопатин СИ., Семенов Г.А. Определение энталпий газофазных реакций с участием оксида кобальта (II) методом высокотемпературной масс-спектрометрии. // Тез. докл. 2-ой Школы-семинара "Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии". Звенигород. 2004. С. 218.
 24. Лопатин СИ., Шугуров СМ., Савельев В.Н. Газообразные хроматы кальция и стронция. // Тез. докл. III научной сессии УНЦХ. Санкт-Петербург, 2004. С. 150-151.
 25. Лопатин СИ., Шугуров СМ., Иванов Н.С Термодинамические свойства газообразного и кристаллического метабората марганца MnB_2O_4 . // Тез. докл. III научной сессии УНЦХ. Санкт-Петербург, 2004. С.133-134.

Подписано в печать **26.04.** 2005 г. Формат бумаги 60X84 1/16. Бумага офсетная.
Печать ризографическая. Объем 1 усл. п. л. Тираж 100 экз. Заказ 3565.
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.
198504, Санкт-Петербург. Старый Петергоф, Университетский пр.. 26.

02.00

19 : .305 , / \$